

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ–
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
Hornicko – geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

**ÚPRAVA DŮLNÍ VODY Z LOKALITY VRŠANSKÁ
UHELNÁ, a.s.
TREATMENT OF MINE WATER FROM LOCALITY
VRŠANSKÁ UHELNÁ, a.s.**

bakalářská práce

Student:
Vedoucí bakalářské práce:

Veronika Missigová
Mgr. Tomáš Klimko, PhD.

Ostrava 2013

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání bakalářské práce

Student: **Veronika Missigová**
Studijní program: B2102 Nerostné suroviny
Studijní obor: 2102R006 Technologie a hospodaření s vodou
Téma: **Úprava důlní vody z lokality Vršanská uhelná, a.s.**
Treatment of mine water from locality Vršanská uhelná, a.s.

Zásady pro vypracování:

1. Úvod - problematika důlních vod z těžby hnědého uhlí.
2. Důlní vody na ÚDV Vršany - popis stávající technologie, odběr a analýza vzorků důlních vod na vstupu a výstupu z ÚDV Vršany.
3. Testování úpravy důlní vody uhličitánem vápenatým.
4. Vyhodnocení naměřených výsledků.
5. Diskuse a závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:

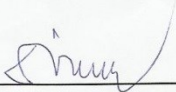
PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. vydání. Praha VŠCHT, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
GRMELA, Arnošt. Problematika důlních vod a ochrana kvality povrchových vod při jejich vypouštění. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, HGF, 1999. s. 39 – 48
MALÝ, Jozef a HLAVÍNEK, Petr. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vydání. Brno: NOEL 2000, 1996. ISBN 80-86020-05-3
VIDLÁŘ, J., SCHEJBAL, C.: Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění, Sb.věd prací VŠB-TU Ostrava, ročník XLV, č.3, 1999
ADARLENE, M. Silva., ROSA, M.F. Lima., VERSIANE, A. Leao. Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, č. 221-222, s. 45-55

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

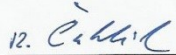
Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Tomáš Klimko, PhD.**

Datum zadání: 31.10.2012

Datum odevzdání: 30.04.2013


prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.
vedoucí institutu




prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.
děkan fakulty

Prohlášení

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít. (§ 35 odst. 3)
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy.

V Ostravě dne 30. dubna 2013

Veronika Missigová

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce, panu Mgr. Tomáši Klimkovi, Ph.D. za ochotu a spolupráci při konzultacích a práci v laboratoři.

Anotace

Cílem bakalářské práce bylo vypracování rešeršní studie o charakteru a procesu vzniku, zdrojích, environmentálních dopadů a možnostech úpravy kyselých důlních vod (Acid mine drainage - AMD). Pro tento účel bylo prostudováno velké množství odborné literatury pojednávající o dané problematice. Kontaminace životního prostředí v důsledku úniku AMD do vodních toků a spodní vody představuje významné environmentální riziko. Důlní vody reprezentují kvantitativně nejvýznamnější složku odpadů, které vznikají při těžbě nerostných surovin. Proto je nesmírně důležité podrobně se zabírat studiem, monitoringem a možnostmi úpravy důlních vod.

Experimentální část bakalářské práce byla zaměřena na ověření možností použití uhličitany vápenatého (CaCO_3) jako sorpčního média schopného odstranit sírany z kontaminovaných vod. Při experimentech jsme pracovali se vzorky vod odebranými na vstupu do úpravny důlních vod Vršany v severozápadních Čechách, která je pod správou těžební společnosti Vršanská uhelná, a.s. Hlavním zdrojem inspirace pro zvolený experimentální postup byla studie autorů Silva et al. 2012 s názvem Mine water treatment with limestone for sulfate removal. Výsledky naší práce nepotvrdily dobré sorpční vlastnosti CaCO_3 , co nesouhlasí s výsledky Silva et al. 2012. Uhličitan vápenatý se tedy ukazuje jako nevhodný pro odstraňování SO_4^{2-} iontů ze zkoumaného typu důlní vody.

Klíčové slova: uhličitan vápenatý, kyselé důlní vody, životní prostředí, nerostné suroviny

Summary

The aim of this study was to develop a search studies on the nature and process of creation, resources, environmental impacts and possibilities of treatment of acid mine water (Acid mine drainage - AMD). For this purpose, a large number of literatures on the subject, was studied. Contamination of the environment due to AMD release in to the water flows and groundwater, means a significant environmental risk. Mine waters quantitatively represent the most significant part of the waste generated during mining. Therefore it is extremely important to study and monitoring the AMD and finding the possibilities of mine water treatment.

The experimental parts of the thesis focus on the verification of the possibility of using calcium carbonate (CaCO_3) as a sorption medium capable to remove sulphates from contaminated waters. In the experiments we worked with samples of water taken from the entrance to the mine water treatment plant Vršany in north-western Bohemia, which is under the controle of the Vršanská coal mining company, a.s. The main source of inspiration for the chosen experimental procedure, was the study of authors Silva et al. 2012 titled Mine water treatment with limestone for sulfate removal. The results of our study did not confirm the good sorption properties of CaCO_3 , does not agree with the results of Silva et al. 2012. Calcium carbonate is thus proven to be unsuitable for the removal of SO_4^{2-} ions from the studied type of mine water.

Keywords: calcium carbonate, acidic mine water, the environment, mining

Seznam použitých zkratek

AMD	Acid Mine Drainage
ALD	Anoxic limestone drains
SAPS	Successive alkality producing system
OLC	Open limestone channels
MO	Metabolismus organismů
ED	Elektrodialýza
RO	Reverzní osmóza
POPD	Plán otvírky, přípravy a dobývání
ČBÚ	Český báňský úřad
HČS	Hlavní čerpací stanice
PČS	Plastová čerpací stanice
ÚDV	Úpravna důlních vod

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Princip vzniku kyselých důlních vod.....	1
2.1	Nejdůležitější chemické a biologicko-chemické reakce oxidace pyritu	2
3.	Zdroje důlní vody	4
3.1	Důlní vody z přírodních zdrojů	4
3.1.1	Ložiskové vody.....	4
3.1.2	Mímoložiskové vody.....	5
3.2	Důlní vody z antropogenních zdrojů.....	5
3.2.1	Provozní a technologické vody.....	5
3.2.2	Stařinové vody	6
4.	Aktuální trendy úpravy AMD	6
4.1	Pasivní postupy úpravy důlních vod	6
4.2	Aktivní postupy úpravy důlních vod.....	9
5.	Ložiska hnědého uhlí v České republice	11
6.	Geologicko – ložisková charakteristika hnědouhelného ložiska Vršany.....	13
7.	Technologie úpravy důlní vody na úpravně důlních vod (ÚDV) Vršany.....	15
7.1	Přítok surové důlní vody	15
7.2	Dávkování vápenného mléka	15
7.3	Promíchání - směšování	16
7.4	Provzdušňování - aerace.....	16
7.5	Sedimentace.....	16
7.6	Odkalování	16
7.7	Dosazování	17
8.	Technologické zařízení ÚDV Vršany.....	17
8.1	Zásobníky vápna	17
8.2	Dávkovací stanice	18
8.3	Směšovací nádrž	18
8.4	Aerační nádrže	19
8.5	Rozdělovací jímka	20
8.6	Sedimentační nádrže	20
8.7	Čerpací stanice kalu	21

8.8	Kalové laguny.....	21
8.9	Dosazovací rybník	22
8.10	Výpustní objekt.....	22
9.	Výsledky experimentální části	23
9.1	Experimentální část.....	25
9.2	Výsledky měření	28
10.	Závěr	32
11.	Obrázky a tabulky.....	33
12.	Použitá literatura.....	34

1. ÚVOD

Vznik kyselých důlních vod je vysvětlován jako fyzikální, chemický a biologický děj, probíhající v zónách geologického prostředí a vody. Kyselými důlními vodami jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchovým báňských prostorů bez ohledu na to, zda se to stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo jednoduchým vtékáním srážkové vody. Důlní vody spadají pod zákon č. 44/1988 Sb. neboli Horní zákon o ochraně a využití nerostného bohatství § 40 [1].

Problematika kontaminace životního prostředí sekundárními produkty důlní činnosti je v současnosti velmi aktuální a věnuje se jí všeobecná pozornost moderní společnosti. Předmětem studia v průběhu řešení bakalářské práce byly „kyselé“ důlní vody (Acid Mine Drainage – AMD) z ložiska Vršany v severozápadních Čechách, která je pod správou těžební společnosti Vršanská uhelná, a.s. V průběhu intenzivní povrchové těžby dochází na ložisku k oxidaci sulfidických minerálů (pyrit), které tvoří součást těženého uhlí a tím ke vzniku kyselých důlních vod. Pro odebranou důlní vodu jsou charakteristické neutrální až alkalické hodnoty pH (7 - 8) a zvýšená koncentrace síranových iontu (1094, 1 mg.l⁻¹). V době odběru přítoku vody na úpravnu, byly vody neutrální. Hlavním cílem bakalářské práce byla úprava AMD z ložiska Vršany se zaměřením na odstranění síranů za pomoci uhličitanu vápenatého (CaCO₃).

2. PRINCIP VZNIKU KYSELÝCH DŮLNÍCH VOD

Kyselé důlní vody (Acid Mine Drainage – AMD) vznikají při zvětrávání sulfidických minerálů. V důsledku kontaktu s vodou, atmosférickým kyslíkem a mikroorganismy jsou tyto minerály postupně oxidovány a dochází k jejich degradaci a rozkladu. AMD mají typickou hnědo – červenou barvu v důsledku zvýšené koncentrace Fe³⁺.

Jako nejčastější sulfidické minerály se vyskytují na polymetalických drahokovových a uhelných ložiskách např. pyrit (FeS₂), markazit (FeS₂), chalkopyrit (CuFeS₂), arzenopyrit (FeAsS) a další.

Když se pyrit dostane do kontaktu s kyslíkem, jeho povrch s ním začíná reagovat, voda ho může atakovat a postupně dochází ke spuštění několikastupňového procesu chemických a biologicko – chemických reakcí produkujících AMD [2], [3], [4].

Biologické děje jsou podmíněny přítomností železa a síry metabolizujících autochtonních bakterií rodu *Acidithiobacillus* *Leptospirillum*. Mezi bakterie rodu *Acidithiobacillus* patří *Acidithiobacillusferrooxidans*, *Acidithiobacillustriooxidans*.

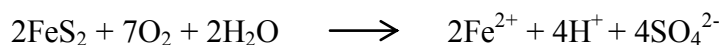
V důsledku oxidace dochází ke zvětřování relativně stabilních sulfidických minerálů Fe a jiných kovů za vzniku méně stabilních a více rozpustných síranů [4], [5].

Na rychlost oxidace má velký vliv charakter mechanismů (anorganický a mikrobiologický), který se při oxidaci uplatňuje [6]. $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ a rozpuštěný O_2 jsou dva základní oxidanty sulfidů [7]. Hlavním oxidantem pyritu je během abiotické oxidace v kyselých podmínkách Fe^{3+} [8], [9], [10], [11]. Při mikrobiální oxidaci je oxidantem O_2 [12].

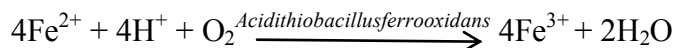
2.1. Nejdůležitější chemické a biologicko – chemické reakce oxidace pyritu

Oxidace pyritu probíhá na základě následujících chemických reakcí:

- 1) Chemická oxidace pyritu (tzv. iniciační reakce) – dochází k tvorbě acidity a tím k uvolnění Fe do roztoku a zároveň i k vhodným podmínkám z hlediska hodnot pH.

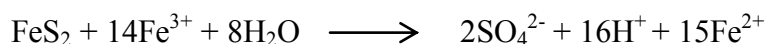


- 2) Biologicko – chemická oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} - pod vlivem bakterií *Acidithiobacillusferrooxidans*, kterých metabolismus se začne naplno projevovat až při hodnotách $\text{pH} < 3$.

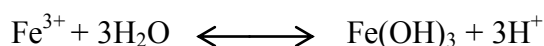
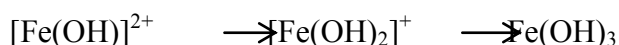


Tato reakce je limitujícím faktorem při oxidaci pyritu, protože oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} je v abiotických podmínkách pomalá. K mnohonásobnému zrychlení dochází biologickou cestou a tou je bakteriální katalýza pomocí bakterie *Acidithiobacillusferrooxidans*.

- 3) Chemická oxidace pyritu bakteriálně vyprodukovanými ionty Fe^{3+} , které v kyselých podmínkách zůstávají v rozpustné formě a chemicky reagují s přítomným pyritem za vzniku síranových a železnatých iontů.



- 4) Chemická hydrolyza Fe^{3+} při hodnotách $\text{pH} < 3,5$, přičemž dochází k následné acidifikaci prostředí, protože za těchto podmínek Fe^{3+} hydrolyzuje na:



Z uvedených chemických reakcí vyplývá, že důlní vody můžou být extrémně kyselé a luhují nebo rozpouštějí horninové rudné minerály, o mnoho intenzivněji jako obyčejné povrchové nebo podzemní vody [13], [4].

Intenzita oxidace pyritu a taky schopnost produkce kyselých důlních vod a jejich vlastnosti závislé na následujících faktorech, reaktivní plocha pyritu, koncentrace kyslíku, forma pyritové síry, hodnota pH, teplota, oxidační aktivita bakterií, frekvence srážek, kvalita a kvantita bakteriální kultury apod. [14], [15]. Tvorba AMD může být zpomalena přítomností karbonátových minerálů, jelikož kyselé výluhy se tvoří zejména tehdy, když pufrační kapacita minerálů, hlavně karbonátů, nestačí neutralizovat kyselé produkty oxidace sulfidů [2].

Důlní vody můžeme podle Skousena a Ziemkiewicza (1996) rozdělit na:

TYP 1: výtoky s hodnotami $\text{pH} < 4,5$ s vysokou koncentrací Fe, Al, Mn a jiných kovů, vodíku a kyslíku. Tyto vody jsou označovány jako kyselé důlní vody - AMD.

TYP 2: výtoky s hodnotami $\text{pH} > 6$ obsahují hodně rozpuštěného železa v oxidačním stavu Fe^{2+} a také Mn, ale nízkou koncentraci kyslíku. Po oxidaci hodnota pH těchto vod klesá a vody tohoto typu se nazývají AMD Typu 1.

TYP 3: důlní vody tohoto typu mají hodnoty $\text{pH} > 6$ a mírně zvýšený obsah Fe^{2+} a Mn. Acidita vznikající při hydrolyze kovů a srážecích reakcí je neutralizována alkalitou vody.

TYP 4: jsou to neutralizované důlní vody s hodnotami $\text{pH} > 6$ a vysokým obsahem rozpuštěných solí. Srážení hydroxidu neprobíhá. Jakmile zůstanou v klidu ve sběrné nádrži, po krátkém čase dochází ke srážení a formování AMD Typu 5.

TYP 5: jsou to neutralizované vody s hodnotami $\text{pH} > 6$ a s vysokým obsahem rozpuštěných solí. Po vysrážení kovových hydroxidů zůstává v rozpuštěném stavu vysoký obsah vápenatých a hořečnatých kationtů. Rozpuštěné soli jsou uhličitánové a síranové formy.

3. ZDROJE DŮLNÍ VODY

Generálně se zdroje důlních vod dělí na přírodní a antropogenní. Mezi přírodní zdroje patří důlní vody ložiskové a mimoložiskové. Mezi antropogenní důlní vody patří provozní a technologické vody.

3.1. Důlní vody z přírodních zdrojů

3.1.1. Ložiskové vody

Ložiskové vody představují podzemní vody ložisek nerostných surovin, které jsou akumulovány přímo v ložiskové výplni nebo v bočních, nadložních či podložních horninách, pokud jsou v hydraulické spojitosti s ložiskem. Tyto vody mohou vytvářet systémy s volnou nebo napjatou hladinou. Ložiskové vody dělíme na:

a) neovlivněné důlní činností

b) ovlivněné důlní činností

- Neovlivněné – jsou typické tím, že jejich pohyb ve zvodněné struktuře se řídí zákony proudění tekutin horninovým prostředím, tj. na jejich pohyb lze aplikovat

zákonitosti formulované v podzemní hydraulice. Pohyb vody je určován především geologickými a hydrogeologickými faktory v přírodním neovlivněném stavu.

- Ovlivněné – jsou typické tím, že jejich pohyb ve zvodněné struktuře je obvykle určen obvykle vznikem nové, umělé odvodňovací báze. Často je tento antropogenní zásah do přirozené geohydrodynamické struktury spojen i se změnami hydraulických parametrů horninových komplexů, bývá ovlivněn jejich tlakový režim, jejich hydrochemické složení apod. Jejich pohyb se obvykle řídí zákony proudění tekutin horninových prostředím, pouze v menší míře lze aplikovat zákonitosti obecné hydrauliky (proudění v korytech či v potrubí).

3.1.2. Mimoložiskové vody

Mimoložiskové vody představují vody přírodních zvodní v horninách a přírodní vody infiltrující do důlních děl z povrchu (vody atmosférických srážek, vody z povrchových toků a nádrží). Jejich přítok do důlních děl je způsoben antropogenním ovlivněním horninového prostředí důlní činností – zejména vznikem nových prioritních cest infiltrace (zálomové trhliny, hydraulická reaktivace zlomů, apod.). Tyto zdroje či akumulace přírodních vod jsou v hornicky neporušeném stavu izolovány od ložiskových vod hydraulickými bariérami.

3.2. Důlní vody z antropogenních zdrojů

3.2.1. Provozní a technologické vody

Provozní a technologické vody jsou antropogenní složkou důlních vod. Jedná se o vody, které jsou do důlního prostředí sváděny uměle – nejčastěji potrubím. Jsou to např. vody používané jako vody pitné, vody protipožární a protiprašné ochrany, užitkové a technologické vody používané zejména pro vrtání s vodním výplachem, pro hydraulické mechanismy apod. Velmi často jsou pro tyto účely použity již vyčerpané důlní vody – recirkulované vody v různém stupni mineralizace.

3.2.2. Stařinové vody

Stařinové vody jsou zvláštním druhem důlních vod. Jsou to obvykle směsné vody ložiskové, mimoložiskové i provozní, které protékají nebo jsou akumulovány v opuštěných důlních prostorech, ve vydobytých kavernách, v závalech porubů apod. U uzavřených dolů, nebo v provozně již uzavřených částech dolu, je podíl provozních vod zanedbatelný, pokud nejsou záměrně použity k zatopení vydobytého ložiska. Stařinové vody proudí ve starých důlních dílech podle zákonů proudění v otevřených korytech, v potrubí a v zavalených místech pak i podle zákonů filtrace průlinovým prostředím [16].

4. Aktuální trendy úpravy AMD

Výzkumu kyselých důlních vod se věnuje velká pozornost na celém světě, jsou považovány za mimořádně nebezpečný typ důlního odpadu. Ukázalo se, že důlní vody a důlní odkaliště, které produkují kyselé důlní vody, je potřebné zařadit do seznamu nebezpečných průmyslových látek.

4.1. Pasivní postupy úpravy důlních vod

Mnoho výzkumných projektů potvrdilo, že AMD je možné upravovat pasivními způsoby bez negativního ovlivnění životního prostředí. Využívají se přitom v přírodě probíhající chemické, biologicko – chemické a biologické procesy [2], [17].

Mezi pasivní postupy úpravy kyselých důlních vod patří:

- a) Přírozené mokřady – Rašeliníky, které rostly ve vodě s hodnotou pH 2,5. Jak voda přetékala přes bažiny, snižovala se koncentrace železa, hořčíku, vápníku, manganu a síranu a současně se zvyšovala hodnota pH.
- b) Umělé mokřady – Odstraňování kovů z AMD pomocí mokřadů může probíhat podle následujících mechanismů – tvorba a srážení kovových hydroxidů, vznik kovových sulfidů, tvorba komplexů reakcí s organickými sloučeninami, výměna kationtů [18].

- Aerobní mokřady – Používají se obvykle na akumulaci vody s dostatečným časem zdržení, pozitivně na oxidaci a vysrážení kovů. Voda má zásaditý charakter, železo a mangan se vysráží a jejich sraženiny se zachytí v mokřadu nebo v recipientu.
- Anaerobní mokřady – Princip anaerobních mokřadů je založený na přítoku vody přes organické substráty, které výrazně napomáhají k její úpravě. V důsledku zvyšování hodnot pH a tvorby alkalického prostředí dochází ke srážení kovů ve formě oxidů, hydroxidů a oxyhydroxidů.
- Anoxická vápencová drenáž – Anoxické vápencové drenáže (ALD – anoxic limestone drains) jsou drenáže, které pozastavují z vápence zalitého anoxickou vodou. Tento vápenec se v kyselé vodě rozpouští a hodnota pH AMD se zvyšuje. Za anoxických podmínek při hodnotě pH < 6 se vápenec neobaluje vrstvou hydroxidu železnatého, protože Fe^{2+} se nesráží jako $\text{Fe}(\text{OH})$ [19].
- Systém postupně zvyšující alkalitu prostředí – Systém postupně zvyšující alkalitu prostředí (SAPS – successive alkality producing system) kombinuje využití ALD systému a organických substrátů v jednom systému. Tvar ALD systému je podmíněný koncentrací kyslíku v AMD v případě, jak je koncentrace rozpustného kyslíku $> 1\text{ mg/l}$, je kyslík odstraněný dříve, než se voda dostane do anoxického vápencového ložiska [20].
- Vápencové nádrže – Využití vápencových nádrží (limestone ponds) patří mezi nové metody pasivní úpravy AMD, kde nádrž je umístěna v místě výtoku AMD, nebo v místě, kde prosakuje podzemní voda. Vápenec se umístí na dno nádrže a voda přetéká vertikálně přes vápenec. Tyto systémy se doporučují pro úpravu AMD, která obsahuje málo rozpustného kyslíku a je bez iontů Fe^{3+} a Al^{3+} [21].

- Otevřené vápencové kanály – Otevřené vápencové kanály (OLC – open limestone channels) fungují na principu otevřených kanálů nebo příkopů, které jsou vysypané vápencem. Vyčnívající konce rour slouží na měření výšky hladiny vody a vybraných kvalitativních ukazatelů [22].
- Odkloněné jamy a prameny – Odkloněný pramen je jednoduchý systém, který byl původně vyvinutý pro úpravu proudů vod, které vznikly z kyselého deště v Norsku a Švédsku. Při tomto systému je typické odbočení pramene, které se sestává z cylindrické nebo vertikální nádrže z kovu nebo betonu s průměrem 1, 5 až 1, 8 m a s hloubkou 2 až 2, 5 m, které je naplněné drceným vápencem [23], [24].
- Úprava práškovým vápencem – Práškový vápenec se na úpravu AMD používá tak, že se bezprostředně vysype do proudů AMD v rozvodech. Díky proudům se prášek distribuuje ve vodním toku. K neutralizaci AMD dochází, když proud posouvá vápenec po říčním dně, přičemž vápenec reaguje s kyselinou [25].
- Bioremedicace s použitím sírany – redukujících bakterií. Podstatou bioremedicace je využití metabolismu mikroorganismů (MO) při odstranění kontaminantů ze životního prostředí. Jejich cílem je vytvořit optimální podmínky pro metabolickou činnost autochtonních nebo alochtonních mikroorganismů, díky kterým dochází k transformaci toxických látek na méně toxické formy [26], [27], [28].
- **Výběr vhodného pasivního systému** – V porovnání s chemickou úpravou, pasivní systémy vyžadují delší retenční čas, větší plochu, poskytují méně zaručenou efektivnost úpravy, přičemž jejich účinnost s časem klesá. Výběr vhodného pasivního systému je založený na chemickém složení vody, přítokové rychlosti, lokální topografii a charakteristice místa [29], [30], [31], [32].

4.2. Aktivní postupy úpravy důlních vod

V praxi se nejvíc z aktivních postupů používají metody chemické neutralizace, a to přidáním neutralizačních činidel např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tím dochází ke zvýšení hodnoty pH a následnému srážení kovů ve formě hydroxidů. K dalším aktivním postupům odstranění kovů z AMD patří jejich srážení ve formě málo rozpustných sulfidů při použití srážecích činidel např. sulfid sodný, sulfid amonný [33], [2], [34], [35].

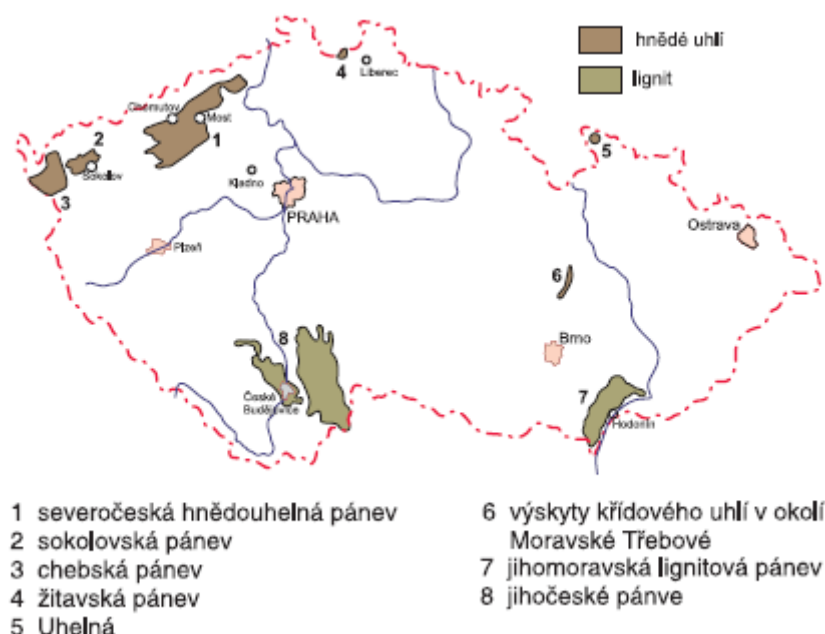
- a) Oxidace – aerace – Oxidace rozpuštěných kovů na jejich maximální možný oxidační stav za pomoci kyslíku, který je přiváděný do vody ze vzduchu, využívající se na snížení hodnoty pH na hodnotu, která je potřebná na vysrážení daného kovu [36].
- b) Neutralizace – Aktivní systémy úpravy jsou klasifikované podle použitých chemikálií na úpravu kyselých důlních vod. Na neutralizaci AMD se obvykle používají tyto reaktanty, jako jsou vápenec, hašené vápno, oxid vápenatý, hydroxid sodný, amoniak. Každý z nich má specifické vlastnosti, které ho předurčují na využití v různých podmínkách [33], [37].
- c) Chemické srážení kovů – Pro odstranění kovů srážením je typické zvyšování hodnoty pH přidáním alkalických činidel zaměřené na dosažení stanovené hodnoty pH pro selektivní srážení vybraného kovu [38].
- d) Odstranění síranů – důlní vody mohou obsahovat mnoho druhů aniontů, sírany jsou typické pro kyselé důlní vody a často představují primární kontaminant. Část síranů je možné odstranit srážením ve formě sádry během neutralizačních reakcí s vápnem, vápencem apod. Další srážecí procesy úpravy AMD byly vyvinuté speciálně pro AMD s vysokým obsahem síranů, např. proces srážení síranů ve formě ettringitu jako BaSO_4 .
- e) Membránové procesy – Membránové procesy se používají ve dvou důležitých procesech úpravy vody: při elektrodialýze (ED) a reverzní osmóze (RO). Při elektrodialýze se na odstranění iontů používá rozdíl elektrických potenciálů.

Reverzní osmóza využívá pro separaci čisté vody přes polopřípustnou membránu velký podtlak [39].

- f) Iontová výměna – při iontové výměně se využívá schopnost určitých látek vyměnit ionty z vlastních molekul za ionty z roztoku, které přes ně přetékají. Ionexy jsou látky nerozpustné, vysokomolekulové, obsahující ionizovatelné skupiny. Svým chemickým složením jsou anorganické nebo organické.
- g) Adsorpce – specifickou vlastností těžkých kovů je, že na rozdíl od většiny organických polutantů vůbec nepodléhají rozkladnému procesu. Ve vodním prostředí se nacházejí v disociované formě. Z fyzikálních a chemických procesů vhodných na odstranění iontů těžkých kovů z vodných roztoků patří mezi finančně méně náročné adsorpce, která je pro eliminaci aniontů značně limitována (nízká afinita k sorbentu z důvodů negativně nabitých povrchů přírodních materiálů, jako jsou zeolity, jíly, aktivní uhlí) a málo přezkoumaná [40], [41], [42].
- h) Biologicko – chemické metody – probíhají jako součást metabolismu MO, jsou podstatou biotechnologických metod (bioakumulace, biosorpce, bioprecipitace), vhodných na odstranění těžkých kovů z vod [43], [17]. Bioakumulace představuje vnitrobuňkové zachytávání kovů živými buňkami, v odborné literatuře je též nazývána jako aktivní bio sorpce [44], [45], [46], [47].

5. LOŽISKA HNĚDÉHO UHLÍ V ČESKÉ REPUBLICE

Petrograficky, mineralogicky a geologicky patří Česká republika k nejzajímavějším zemím v Evropě. Využitelnost nalezišť v České republice je velmi nízká z hlediska využívání minerálů a hornin, nebo k její kvalitě zásob. Kvartérní sedimenty tvoří výjimku, tj. spraše a štěrkopísky), terciální vyvřeliny (čediče a znělce), některé horniny krystalinika a ložiska černého a pak zvláště hnědého uhlí. Mapa ukazující rozdělení hnědouhelných a lignitových ložisek na území České republiky (Obr. 1).



Obr. 1. Hnědouhelné a lignitové ložiska na území České republiky [48]

Průmyslově lze využít pouze hnědouhelné pánve při severozápadní hranici ČR se Spolkovou republikou Německo a jihomoravskou lignitovou pánev poblíž Hodonína, kde se v roce 1997 vytěžilo 747 000 tun lignitu pro místní elektrárnu.

Všechna další ložiska jsou buď jen geologicky zajímavá, mají jen místně omezený význam nebo jsou již vytěžena [49].

Kyselé důlní vody, mající typické nízké hodnoty pH označující se zkratkou AMD (Acid mine drainage). Obsah síranových iontů se v důlních vodách vyskytuje také s rozpuštěnými látkami kovů. Koncentrace rozpuštěných kovů se v jednotlivých těžebních oblastech liší, železo, mangan a hliník dosahují nejvyšších koncentrací v kyselých důlních

vodách. Koncentrace hořčíku a vápníku a ostatních kovů, tvoří kolem 10 % všech rozpuštěných látek.

S velkou koncentrací síranů se vyznačují především důlní vody z těžby hnědého uhlí (Tab. 1). Mezi hlavní minerály patří sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a anhydrit (CaSO_4). Mezi další vznik síranů patří oxidace sulfidů, které zapříčiňují vysoké koncentrace v kyselých důlních vodách. Tyto vody z okolí těžby uhlí obsahují především rozptýlené množství FeS_2 , pyritu a markazitu. Z rozpuštěných forem přichází v úvahu především jednoduchý síranový aniont SO_4^{2-} . Ve vodách s velkou koncentrací síranů (síranové vody) mohou být přítomné i iontové asociáty, tzv. sulfatokomplexy. Koncentrace síranů ve vodách se nejčastěji vyjadřují v mg SO_4^{2-} v 1 litru vody nebo mol.l^{-1} . Sírany jsou v oxických a anoxických podmínkách ve vodě stabilní. Redukce síranu ve vodách je především biochemický proces [50].

Tabulka 1. Mezní koncentrace síranů v povrchových vodách [51]

Třída jakosti	I. Velmi čistá voda	II. Čistá voda	III. Znečištěná voda	IV. Silně znečištěná voda	V. Velmi silně znečištěná voda
Sírany [mg.l]	< 80	< 150	< 200	< 300	> 300

6. GEOLOGICKO - LOŽISKOVÁ CHARAKTERISTIKA HNĚDOUHELNÉHO LOŽISKA VRŠANY

Pro lepší pochopení charakteru zkoumané důlní vody je potřebné mít základní informace o geologicko - ložiskových poměrech dané lokality. Ložiska Vršany je pod správou těžební společnosti Vršanská uhelná, která je součástí energetické skupiny Czech Coal. Součástí skupiny Czech Coal jsou také společnosti Litvínovská uhelná, a.s. a Coal Sevice, a.s..

Lokalita Vršany se nachází na jihozápadním okraji mostecké části Severočeské hnědouhelné pánve (Obr. 2). Z geologického hlediska patří k nejsložitějším pánevním lokalitám. Hlavní příčinou složitého a komplikovaného vývoje je proměnlivá pánevní sedimentace na poměrně malé ploše. Od jihu k severu se výrazně projevuje sedimentace deltovitá, jezerně deltová i jezerní, což se vyznačuje rozštěpením slojových vrstev oddělených písčitojílovitými meziložními vrstvami (Obr. 3), které se severním směrem postupně spojují do hlavní uhelné sloje v jednotném vývoji.

Slojové souvrství nebylo tektonicky postiženo, což znamená, že uhelná sloj jen mírně zapadá ve směru severním a východním. To má příznivý vliv na otvírku lomu a samotné nasazení rýpadel jak na skrývkových, tak na uhelných řezech. Hlavní hnědouhelná sloj má poměrně stálou mocnost 25 – 30 m. Nadloží uhelné sloje je tvořeno v průměru 90 metrů mocným komplexem písčitojílovitých vrstev tvořených písiky, jíly a jílovcí. Problematický je častý výskyt velmi pevných prachovitých jílovců, zpevněných pískovců a pelokarbonátových proplátek, které se musejí před samotnou těžbou rozrušovat za pomoci vrtných a trhacích prací. Obě lokality těží v oblasti nepostižené hlubinným dobýváním.

Vršanská uhelná, a.s. zajišťuje provoz těžebních lokalit Vršany a Šverma. Lokalita Vršany je dlouhodobě perspektivní, zatímco lokalita Šverma se současně vytěžitelnými zásobami ve výši 5,7 milionu tun uhlí postupně ukončuje svou těžební činnost. Lokalita Vršany disponuje v rámci platných těžebních limitů zásobami s nejdelší životností v České republice. Odhad životnosti při stávajícím plánu objemu těžby je do roku 2052. K vytěžení je zde přibližně 295, 5 milionu tun uhlí (Vršany 289, 8 mil. tun a Šverma 5, 7 mil. tun uhlí). Vzhledem k dlouhodobé perspektivě těžby je lokalita schopna zásobovat nový energetický zdroj, který má nahradit dosluhující uhelné elektrárny a teplárny.

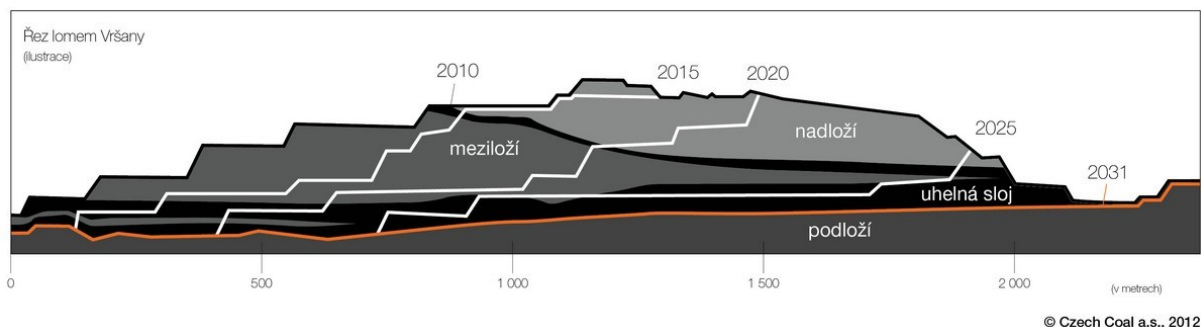
V lokalitě Vršany jsou nasazena kolesová rýpadla těžící za pomoci dálkové pásové dopravy. Pro těžbu skrývky je to 1 rýpadlo typu KU 800 těžící na pásové dopravníky šířky 1 800 mm a zakládající zeminu pomocí zakladače typu ZP 6600. Pro těžbu uhelné sloje jsou to 2 rýpadla typu KU 300 těžící na pásové dopravníky šířky 1 200 mm uhlí do zásobníku, z kterého jsou plněny vlakové soupravy směřující k odběratelům. S touto těžební technologií, nejvýkonnější v ČR, se počítá po celou dobu životnosti lokality. Z Vršanské uhelné je na trh dodáván pouze jeden druh energetického uhlí, a to průmyslová směs 3, určená zejména pro elektrárny.

Hrubá těžba Vršanské uhelné, a.s. v roce 2011 dosáhla úrovně 9 717 tisíc tun. V lokalitách Vršany a Šverma probíhá těžba uvnitř dobývacích prostorů Holešice a Vršany. Pro další postup lomu Vršany bylo OBÚ v Mostě vydáno rozhodnutí o povolení hornické činnosti podle dokumentace POPD lomu Vršany se vstupem do dobývacího prostoru Slatinice ze dne 27. 12. 2010 a potvrzeno rozhodnutím ČBÚ v Praze ze dne 2. 5. 2011. V lokalitě Vršany se tak mohou vytěžit dobytelné zásoby ve výši 295, 5 mil. tun od roku 2012 do cca roku 2052 [52].



© Czech Coal a.s., 2012

Obr. 2. Situační mapa ložiska Vršany (zdroj: Czech Coal a.s., 2012) [53]



Obr. 3. Řez lomem Vršany (zdroj: Czech Coal a.s., 2012) [54]

7. TECHNOLOGIE ÚPRAVY DŮLNÍ VODY NA ÚPRAVNĚ DŮLNÍCH VOD (ÚDV) VRŠANY

Veškerá důlní voda produkovaná na ložisku Vršany (lom Vršany) je čerpána na úpravnu důlních vod Vršany.

7.1. Přítok surové důlní vody

Důlní voda je čerpána z hlavní nebo pomocné čerpací stanice, resp. od retenční nádrže umístěné u výsypky Slatinice, do směšovací nádrže. Zde jsou zaústěny dva potrubní řady DN 300, které jsou před vstupem osazeny indukčními průtokoměry. V nádrži je zaústěno potrubí pro dávkování vápenného mléka, které je před výstupem osázeno regulačním šoupětem. Do směšovací nádrže je dále zaústěno potrubí ze sběrné jímky dávkovací stanice.

7.2. Dávkování vápenného mléka

Dávkování je prováděno v dávkovací stanici chemikálií. Tato je vně stanice vybavena třemi zásobníky a čtyřmi dávkovacími čerpadly. K přečerpávání přepadové vody z mísících nádrží a úkapů slouží sběrná jímka vybavená ponorným čerpadlem. V případě odstávky či nefunkčnosti dávkovacích čerpadel slouží též k dávkování vápenného mléka.

7.3. Promíchání – směšování

V případě, že přitékající surová voda nevykazuje hodnoty sledovaného znečištění v požadované kvalitě, provede se úprava pomocí vápenného mléka. Tento chemický proces probíhá ve směšovací nádrži. Vstupní hodnota pH surové vody je sledována provozním pH-metrem v intervalově odebíraných vzorcích vody a vstupní hodnota Fe je sledována provozně kolorimetrickou metodou. Dávkování vápenného mléka je ukončeno, jsou-li na výstupu z usazovacích nádrží naměřeny hodnoty pH a Fe v přípustných hodnotách. V případě, že naměřené hodnoty nedosahují požadovaných hodnot, lze provádět úpravu opětovně.

7.4. Provzdušňování – aerace

Důlní voda přitéká do dvou za sebou řazených aeračních nádrží o objemu 140 m³. Je zde prováděna oxidace vzdušným kyslíkem, kdy je do aerační nádrže vháněn vzduch pomocí dmychadlového soustrojí. Oxidací železa dochází ke změně z rozpustné formy železa na velmi málo rozpustné hydroxidy a tím ke snížení vypouštěného znečištění v tomto parametru. Přítok do provzdušňovacích nádrží je přiváděn obtokovými a spojovacími kanály vybavenými hradítky pro regulaci nátoku do technologie.

7.5. Sedimentace

Sedimentace probíhá ve dvou párech vedle sebe zařazených usazovacích nádržích, kam natéká provzdušněná směs vody a kalu kanály přes rozdělovací jímku. Zde dochází k náhlému poklesu rychlosti proudění vody a kal v ní obsažený se začíná usazovat. Pomocí dvou podélných shrabovacích mostů se kal shrnuje do kalového koryta a odtud přetéká do kalových studní. Upravená voda přepadá přes přelivnou hranu do odtokového žlabu a dále kanalizací do dosazovacího rybníka.

7.6. Odkalování

Usazený kal, který přetekl do kalových studní, je přečerpáván do kalových lagun. Zde dochází k postupnému odvodnění kalu, který je následně odtěžen a ukládán na předem určenou skládku. Odsazená voda je svedena kanalizací do dosazovacího rybníka.

7.7. Dosazování

V dosazovacím rybníku dochází k sedimentování zbytkových nerozpuštěných částic upravené důlní vody. Přes výpustní objekt takto upravená důlní voda protéká přes měřicí objekt a dále příkopem do recipientu, kterým je Slatinický potok [55].

8. TECHNOLOGICKÉ ZAŘÍZENÍ ÚDV VRŠANY

8.1. Zásobníky vápna

Zásobníky vápna (Obr. 4) tvoří tři kuželové kovové zásobníky na vápno typu ZC - 16. Každý zásobník je vybaven šnekovým dopravníkem typu Š - 159/2 700 opatřeným el. motorem o výkonu 1,1 kW při napětí 220 V a je opatřen trubním propojením na silniční přepravník VLH – 148 - 118 a trubním propojením do mísících nádrží dávkovací stanice. Hmotnost náplně každého zásobníku je 16 tun. Celá sestava skladu je umístěna na jižní straně budovy dávkovací stanice.



Obr. 4. Zásobníky vápna [56]

8.2. Dávkovací stanice

Dávkovací stanice chemikálií je vybavena třemi mísíci nádržemi (Obr. 5), každá o obsahu 10 m³. Každá nádrž je dále osazena míchadlem typu KSB 60 MRV, CH - 2 100 s el. motorem M 103 o výkonu 1,5 kW při napětí 380 V. Dávkování vápenného mléka do směšovací nádrže zajišťují 4 ks dávkovacích čerpadel typu DC – 800 - V o výkonu 0,37 kW při napětí 220 V výtlačným potrubím DN 150 zaústěným do směšovací nádrže. V nejnižším místě budovy je umístěna sběrná jímka přepadů a úkapů, která je vybavena kalovým čerpadlem typu 80 – GMFU – 220 – TT - 01 o výkonu 3 kW.



Obr. 5. Dávkovací stanice [57]

8.3. Směšovací nádrž

Směšovací nádrž o objemu 30 m³ (500 x 300 x 200) slouží k úpravě hodnoty pH vápenným mlékem a ke zrovnoměrnění nátoků důlní vody do aeračních nádrží. Do této nádrže je zaústěn přívod DN 300 důlní vody od HČS, nebo PČS, resp. od retenční nádrže umístěné u výsypky Slatinice.

8.4. Aerační nádrže

V tomto technologickém stupni jsou do série zařazeny dvě provzdušňovací nádrže, obě o rozměrech 840 x 840 x 210. Pomocí korýtek je do těchto nádrží přiváděna voda ze směšovací nádrže a ta je provzdušňována pomocí dmychadlového soustrojí typu K 42 s aeračními elementy PVC - U 50x1, 8, PN 01/2000 umístěnými rovnoměrně na dně nádrže (Obr. 6).



Obr. 6. Aerační nádrž [58]

8.5. Rozdělovací jímka

Do rozdělovací jímky o rozměrech 300 x 200 x 120 cm je s použitím hradítek a systému propustných kanálů možno přivádět provzdušněnou důlní vodu, buď jednotlivě, nebo současně z obou aeračních nádrží. Na odtoku z rozdělovací jímky je provedeno rozvětvení do dvou kanálů, které rozdělují důlní vodu podle potřeby pomocí hradítek do sedimentačních nádrží.

8.6. Sedimentační nádrže

Sedimentační část technologie úpravy důlní vody tvoří dvě dvojice železobetonových usazovacích nádrží (Obr. 7), z nichž každá z dvojice má rozměry 600 x 2 400 x 330 cm. Pomocí hradítek je regulován nátok důlní vody do obou nebo jedné z dvojic usazovacích nádrží, které jsou vzájemně hydraulicky propojeny. Výška hladiny vody v nádrži je na kótě 210 cm. Usazovací nádrže jsou vybaveny dvěma podélnými shrabovacími mosty, sběrným žlabem s přelivnou hranou pro odvod upravené vody a kalovým žlabem, který je propojen s čerpací stanicí kalu. El. motor pro pohon shrabovacího mostu je osazen asynchronním motorem s kotvou nakrátko. El. motory pro ovládání škrabek jsou osazeny asynchronními motory s kotvou nakrátko. Doba zdržení v každé části jedné dvojice usazovací nádrže, při projektovaném průtoku 43,3 l/s činí cca 2 hod. Odsazená voda odtéká z nádrže přes přelivné hrany žlabem do kanalizačního sběrače 2x DN 200 a odtud gravitačně do dosazovacího rybníku.



Obr.7. Sedimentační nádrž [59]

8.7. Čerpací stanice kalu

Čerpací stanici kalu tvoří dvě 7 m hluboké studny, zhotovené z železobetonových skruží THB 22 - 150, dvěma kusy ponorných kalových čerpadel. Kal je dopravován potrubím DN 150 do příslušné kalové laguny.

8.8. Kalové laguny

Kalové laguny tvoří soustava 12 - ti lagun ve dvou řadách po 6 - ti lagunách. Kalová laguna (Obr. 8) je zemní nádrž o rozměrech 15 x 30 m se svahy o sklonu 1:2. Výška hrázky ode dna nádrže je 1, 5 m. Užitený obsah jedné laguny je cca 540 m³. Z čerpací stanice kalu je na lagunu přiváděn kal. Zde dochází k postupnému odvodnění kalu. Každá laguna je vybavena drenážním ložem z flexibilních trubek DN 50, výstupním hradítkem a sjezdem s panelovou plochou v sedimentačním prostoru pro nakládání a odvoz odtěženého kalu. Uskladnění odtěženého kalu je prováděno v souladu s platnými předpisy. Nátok kalu z kalových studní je možno regulovat pomocí ventilů, situovaných u každé laguny. Odsazená zbytková voda z lagun je spádován do páteřního kanálu DN 150 a odtéká do dosazovacího rybníku.



Obr.8. Kalové laguny [60]

8.9. Dosazovací rybník

Dosazovací rybník je zemní nádrž o užitém objemu cca 31 000 m³ a vodní ploše hladiny cca 12 400 m². Rybník slouží jako poslední stupeň technologie pro sedimentaci nerozpuštěných látek a přirozenou oxidaci důlní vody. Je situován v jihovýchodní části ÚDV a kanalizací DN 500 je do něj přiváděna upravená voda z usazovacích nádrží a odsazená voda přetékájící přes výpustní hradítka kalových lagun.

8.10. Výpustní objekt

Výpustní objekt (Obr. 9) se nachází na jihovýchodní části břehu dosazovacího rybníka a je osazen objektem s měřicím zařízením průtoku. Odsazená důlní voda je odvedena do Slatinického potoka [55].



Obr. 9. Výustní objekt spodních výpustí [61]

9. VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI PRÁCE

Pro účely experimentální části bakalářské práce byly odebrané vzorky důlních vod na vstupu a výstupu úpravny důlních vod Vršany v říjnu 2013. Úpravna důlních vod Vršany je ve vlastnictví společnosti Czech Coal, patřící mezi dlouhodobě perspektivní společnosti s přibližnou těžbou 300 mil. tun uhlí. Na základě výsledků chemické analýzy důlních vod (Tab. 2) realizované v akreditovaných laboratořích Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o., CENTRÁLNÍ LABORATOŘ Ostrava, byla pro laboratorní experimenty vybrána AMD odebraná na vstupu do ÚDV Vršany. Hlavním problémem z hlediska obsahu znečišťujících látek je zvýšená koncentrace síranových iontů. Při laboratorních experimentech jsme se proto zaměřili na možnosti odstraňování SO_4^{2-} a to za použití uhličitanu vápenatého. Inspirací pro tento druh úpravy AMD byla především publikace autorů A. M. Silva et al, 2012 s názvem Mine water treatment with limestone for sulfate removal.

V době odběru důlní vody nebylo dávkováno neutralizační činidlo a kvalita vody na vstupu a výstupu na ÚDV je srovnatelná, což dokazují výsledky v tabulce 2.

Tab. 2. Výsledky chemické analýzy vzorků důlní vody z ÚDV Vršany (realizováno v akreditovaných laboratořích Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o., CENTRÁLNÍ LABORATOŘ Ostrava). V tomto případě označení výstupní voda odpovídá důlní vodě odebrané na výstupu z ÚDV Vršany.

Vzorek	Jednotky	Vstupní voda MO 1	Výstupní voda MO 2
Barva	mgPt/l	4,5	4,2
Zákal	ZF	1,5	1,4
Vodivost	mS/m	290	282
pH		7,22	7,07
KNK – 4,5	mmol/l	4,5	3,0
ZNK – 8,3	mmol/l	0,69	0,21
ZNK 4,5	mmol/l	-	-
Absorbance		0,034	0,034
ChSK – Mn	mg/l	0,8	0,5
Tvrđost	mmol/l	8,32	7,22
Ca	mg/l	197,59	152,30
Mg	mg/l	82,40	83,13
Chloridy	mg/l	27,4	28,2

Sírany	mg/l	560,60	562,30
Fluoridy	mg/l	2,94	2,87
Dusičnany	mg/l	35,7	51,1
N – NO ₃	mg/l	8,07	11,55
Amonné ionty	mg/l	1,17	0,85
N – NH ₄	mg/l	0,91	0,66
Celkový N	mg/l	14,8	16,3
Celk.	mg/l	<0,05	<0,05
Celkový P	mg/l	<0,02	<0,02
HL	mg/l	<1,0	<1,0
TOC	mg/l	4,00	4,07
CHSK – Cr	mg/l	4	4
BSK – 5	mg/l	2	2
RL 105°C	mg/l	2370	2250
RAS	mg/l	2100	2010
NL 105 °C	mg/l	5	3
NL 550 °C	mg/l	<2	<2
Fe	mg/l	0,24	<0,10
Mn	mg/l	0,773	0,096
Al	mg/l	<0,02	<0,02
Na	mg/l	214,8	213,0
Zn	mg/l	0,076	<0,030
Cu	mg/l	0,008	0,007
Cr	mg/l	<0,025	<0,025
Ni	mg/l	0,164	0,141
Pb	mg/l	<0,005	<0,005
Cd	mg/l	<0,0010	<0,0010
K	mg/l	54,4	54,7
Co	mg/l	0,041	0,013
V	mg/l	<0,013	<0,013
Ba	mg/l	0,025	0,015
Mo	mg/l	<0,06	<0,06
As	mg/l	<0,0025	<0,0025
Hg	mg/l	<0,0002	<0,0002
Sr	mg/l	1,58	1,58
Be	mg/l	<0,006	<0,006
Cs	mg/l	0,036	0,036
Si	mg/l	7,93	7,93
Ti	mg/l	<0,06	<0,06
Rb	mg/l	0,441	0,441

9.1. Experimentální část

Při popisování experimentální části bakalářské práce a samotných výsledků měření a laboratorních experimentů, budeme používat následovnou klasifikaci:

Vstupní voda MO 1 – surová, neupravená voda (vzorek odebrán ze vstupu do ÚDV Vršany), která byla následně upravována.

Výstupní voda MO 2 – voda po provedení experimentů zaměřených na odstraňování síranových iontů.

1. pH – záporný dekadický logaritmus vodíkových iontů. Při měření jsme používali pH/mV Pocket Meter WTW pH 330i

Tabulka 3. Výsledky měření hodnot pH vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody

pH	pH metr pH 330i
Vstupní voda MO 1	7,78
Výstupní voda MO 2	7,84

2. Konduktivita – popisuje schopnost látky dobře vést elektrický proud. Látka, která je dobrým vodičem, má vysokou hodnotu konduktivity, špatně vodící látky mají nízkou hodnotu. Měřili jsme přístrojem značky HACH - HQ 30D flexi.

Tabulka 4. Výsledky měření konduktivity vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody

Vstupní voda MO1	1560 $\mu\text{S}/\text{cm}$	
Výstupní voda MO 2	1610 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Pozn. Obsahuje vápenaté ionty

3. Zákal – metoda založena na schopnosti dispergovaných částic (nerozpuštěných látek) rozptylovat záření. Měří se intenzita rozptýleného světla (nefelometri) nebo alternativně absorbance zákalu vzorku při 560 nm, tedy metodu turbidimetrickou (měření procházejícího záření). V laboratořích jsme měřili turbidimetrem značky HACH 2100Q is.

Tabulka 5. Výsledky měření zákalu vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody

Vstupní voda MO 1	21,2 FNU	Pozn. Vysoká hodnota, kalná, pokud se voda bude dále upravovat, zákal klesne
Výstupní voda MO 2	17,8 FNU	Pozn. Došlo k sedimentaci, čistější

4. „rychltest“ – test na obsah železitých a manganatých iontů, při kterém jsme analyzovali vstupní vodu MO 1 a výstupní vodu MO 2. Pomocí něhož jsme zjistili, zda naše důlní voda obsahuje málo nebo hodně manganů a železa. Mangan jsme měřili pomocí přístroje MERCK 14768, železo MERCK 1.14751.0001 Eiseen – Test.

Tabulka 6. Výsledky „rychltestu“ železa a manganu na vzorcích vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody

Fe	Hodnoty
1) Vstupní voda MO 1	0,3 – 0,5 mg.l ⁻¹
2) Výstupní voda MO 2	0,3 mg.l ⁻¹
Mn	
1) Vstupní voda MO 1	0,3 mg.l ⁻¹
2) Výstupní voda MO 2	0,3 – 0,7 mg.l ⁻¹

5. Stanovení síranů spektrofotometricky – je analytická metoda, založená na měření propustnosti monochromatického záření analyzovaným roztokem a to molekulami dané látky, čímž jsou touto metodou sledovány molekulové přechody. Metoda je obecně použitelná v celém rozsahu spektra elektromagnetického záření.

- 1) Slepé stanovení se provádí měřením koncentrace síranů v destilované vodě
- 2) Vstupní voda MO 1 – do kyvety jsme nalili vzorek pro měření, kyvetu jsme přelepili parafilmem. Celý obsah jsme promíchali a nechali cca 5 minut odležet. Pokud má vzorek hodnoty síranových iontů větší než 60 mg.l^{-1} , musí se vzorek naředit, protože maximální měřicí limit HACH DR/2000 je 60 mg.l^{-1} . Odpipetovali jsme 5 ml vzorku a do objemu 100 ml jsme kádinku dolili destilovanou vodou a důkladně protřepali. Provedli jsme opětovné měření a výsledné hodnoty vynásobili číslem 20 - > námi ředěný vzorek jsme 20 krát ředili.
- 3) Výstupní voda MO 2 – Vzorek jsme opět naředili, nalili do kyvety, změřili na spektrofotometru a hodnotu opět vynásobili.

Postup při experimentálních pracích v laboratoři:

Vstupní vodu v kanystrech jsme dobře promíchali, neboť sediment byl usazený na dně. Poté jsme pomocí odměrného válce postupně odlévali do pěti kádinek vzorek o objemu 500 ml. Na chemické váze jsme si odvážili postupně uhličitán vápenatý v dávkách 2,5; 5; 7,5; 10; a 12,5 g. Tyto dávky jsme si postupně vsypali do kádinek se vzorky vody. Mezitím jsme pomocí pH metru změřili hodnotu pH vstupní vody MO 1. Obsah kádinek byl míchán v míchací koloně značky stirring column MK6 při rychlosti 60 otáček za minutu po předem stanovenou dobu potřebnou pro účely experimentu (Tab. 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14). Po ukončení míchání byl obsah kádinek přefiltrován přes filtr pro kvantitativní analýzu KA 4. Obsah síranů byl stanovován spektrofotometricky pomocí předprogramované metody HACH No. 995 na přístroje HACH DR/2000 v laboratoři Institutu environmentálního inženýrství, Laboratoř technologie vody. Jako reagent byl použit SulphaVer 4 s obsahem kyseliny citronové a chloridu barnatého. Experiment byl realizován v osmi krocích, přičemž se prodlužovala délka trvání experimentu od 30 min. do 7 hodin.

9.2. Výsledky měření

a) 30 minut míchání, pH vstupní vody – 7,717, teplota v místnosti - 22°C

Tabulka 7. Výsledky pokusu po 30 minutách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	491
5	451
7, 5	493
10	528
12, 5	509

Pozn. Sorpční účinek uhličitanu vápenatého se nijak zvlášť neprojevoval. Koncentrace síranů se snižovala jen velmi pozvolna anebo vůbec.

b) 1 hodina míchání

Tabulka 8. Výsledky pokusu po 1 hodině míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	485, 6
5	496
7, 5	488, 6
10	481, 4
12, 5	496, 8

Pozn. Po jedné hodině míchání se sorpční schopnosti uhličitanu vápenatého vůči síranům neprojevují.

c) 2 hodiny míchání

Tabulka 9. Výsledky pokusu při 2 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2,5	517
5	501
7,5	498
10	497, 8
12,5	484

Pozn. Účinek uhličitanu vápenatého se začíná pozvolna projevovat snižováním koncentrace síranů postupně s narůstajícím obsahem uhličitanu vápenatého v roztocích.

d) 3 hodiny míchání

Tabulka 10. Výsledky pokusu po 3 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	550
5	520
7, 5	545
10	530
12, 5	536
12, 5, rozetřený CaCO ₃	530

Pozn. Při 3 hodinách míchání jsme zkoušeli použít rozetřený uhličitan vápenatý, ale ani v tomto případě se koncentrace síranů v roztoku prakticky neměnila.

e) 4 hodiny míchání

Tabulka 11. Výsledky pokusu po 4 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	529
5	523
7, 5	517
10	498
12, 5	494

Pozn. Po 4 hodinách míchání se pozvolna projevují sorpční schopnosti uhličitane vápenatého vůči síranům. Trend snižování koncentrace síranů je nevýznamný.

f) 5 hodin míchání

Tabulka 12. Výsledky pokusu po 5 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	536
5	516
7, 5	510
10	490
12, 5	470

Pozn. Po 5 hodinách míchání se trend snižování koncentrace síranů v důsledku působení uhličitane vápenatého zesiluje. Účinek je však stále nevýrazný.

g) 6 hodin míchání

Tabulka 13. Výsledky pokusu po 6 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2,5	521
5	518
7, 5	500
10	480
12, 5	460

Pozn. Po 6 hodinách míchání se trend snižování koncentrace síranů v důsledku působení uhličitanu vápenatého zesiluje. Účinek je však stále nevýrazný.

h) 7 hodin míchání

Tabulka 14. Výsledky pokusu po 7 hodinách míchání

Základní dávka CaCO₃ (g)	Výsledná hodnota MO 2 SO₄²⁻ (mg.l⁻¹)
2, 5	546
5	540
7, 5	530
10	520
12, 5	500

Pozn. Po 7 hodinách míchání se trend klesání koncentrací síranů snižuje oproti výsledkům po 6 hodinách míchání.

10. ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo napsat v první řadě rešeršní studii, zabírající se vznikem, zdroji, složením a možnostmi úpravy důlních vod. Vznik kyselých důlních vod je vysvětlován jako fyzikální, chemický a biologický děj, probíhající v zónách geologického prostředí a vody. Problematika studující kontaminaci životního prostředí, patřící mezi sekundární produkty důlní činnosti, je v současné době velmi aktuální a všeobecně se jí věnuje značná pozornost.

Důlní voda, která byla použita v rámci experimentu, byla odebrána v říjnu 2013 na vstupu do úpravny důlních vod Vršany, která je ve vlastnictví společnosti Czech Coal, patřící mezi dlouhodobě perspektivní společnosti s přibližnou těžbou 300 mil. tun uhlí ročně.

Důlní voda měla neutrální hodnotu pH, obsahovala vyšší koncentrace síranů, vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku.

Při laboratorních experimentech jsme se zaměřili na možnost odstranění síranů z důlní vody odebrané na vstupu do úpravny důlních vod Vršany (MO 1) pomocí uhličitanu vápenatého. Výsledky našich experimentů byly porovnány s výsledky práce autorů Silva et al. 2012 s názvem Mine water treatment with limestone for sulfate removal. Na základě výsledku laboratorních pokusů, jsme nepotvrdili významné sorpční schopnosti uhličitanu vápenatého vůči síranovým iontům což je v rozporu s výsledky práce Silva et al. 2012. Uhličitan vápenatý se nepotvrdil jako vhodné médium na odstraňování síranů ze zkoumané důlní vody.

Relativně negativní charakter výsledků z hlediska úspěšnosti použití CaCO_3 jako sorpčního činidla na odstranění síranových iontů z důlní vody z ÚDV Vršany, neubírá na celkovém přínosu práce. V současnosti jsme vyloučili jednu z možností úpravy AMD a v budoucnu budeme zkoušet jiné, více úspěšné metody.

11. OBRÁZKY A TABULKY

Obrázek 1.: Hnědouhelné a lignitové ložiska na území České republiky [48]	11
Obrázek 2.: Situační mapa ložiska Vršany [53]	14
Obrázek 3.: Řez lomem Vršany [54]	15
Obrázek 4.: Zásobníky vápna [56]	17
Obrázek 5.: Dávkovací stanice [57]	18
Obrázek 6.: Aerační nádrž [58]	19
Obrázek 7.: Sedimentační nádrž [59]	20
Obrázek 8.: Kalové laguny [60]	21
Obrázek 9.: Vyústní objekt spodních výpustí [61]	22
Tabulka 1.: Mezní koncentrace síranů v povrchových vodách [51]	12
Tabulka 2.: Výsledky chemické analýzy vzorků důlní vody z ÚDV Vršany	23
Tabulka 3.: Výsledky měření hodnot pH vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody	25
Tabulka 4.: Výsledky měření konduktivity vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody	25
Tabulka 5.: Výsledky měření zákalu vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody	26
Tabulka 6.: Výsledky „rychltestu“ železa a manganu na vzorcích vstupní (MO 1) a výstupní (MO 2) vody	26
Tabulka 7.: Výsledky pokusu po 30 minutách míchání	28
Tabulka 8.: Výsledky pokusu po 1 hodině míchání	28
Tabulka 9.: Výsledky pokusu po 2 hodinách míchání	29
Tabulka 10.: Výsledky pokusu po 3 hodinách míchání	29
Tabulka 11.: Výsledky pokusu po 4 hodinách míchání	30
Tabulka 12.: Výsledky pokusu po 5 hodinách míchání	30
Tabulka 13.: Výsledky pokusu po 6 hodinách míchání	31
Tabulka 14.: Výsledky pokusu po 7 hodinách míchání	31

12. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Důlní voda [online]. c2009-2011. Dostupné na WWW: <http://eagri.cz/public/web/mze/legislative/ostatni/100077234.html>
- [2] KONTOPOULOS, A.: Acide Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry, S. H. Castro, F. Vergara, M. A. Sánchez (Eds.), Concepcion Chile: University of Concepcion, 1998, p. 57 - 112.
- [3] ŠOTTNÍK, P.: Pasívne čistenie kyslých banských vôd: Doktorská dizertačná práca. Bratislava: PrF UK, 2000.
- [4] SAND, W. et al.: (Bio) chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. In: Hydrometallurgy, 59, 2001, p. 159 - 175.
- [5] FOWLER, T. A., HOLMES, P. R., CRUNDWELL, F. K., On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus Ferrooxidans. In: Hydrometallurgy, 59, 2001, p. 257 - 270.
- [6] RITCHE, A. I. M., 1994: Sulfide oxidation mechanism: Controls and rates of oxygen transport. In The Environmental Geochemistry of Sulfide mine waters. J. L. Jambor, D. W. Blowes (Eds.). Mineral Association of Canada, Short Course 22.
- [7] MOSES, C. O. & HERMAN, J. S., 1991: Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 471 – 482.
- [8] TAYLOR, B. E. WHELER, M. C., NORDSTROM, D. K., 1984: Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2669 – 2678.
- [9] READY, B. J., BEATTIE, J. K., LOWSON, R. T., 1991: A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1609 – 1614.

- [10] PTACEK, C. & BLOWES, D. W., 2003: Geochemistry of concentrated waters at mine-waste sites. *In Environmental Aspects of Mine Wastes*. J. L. Jambor, D. W. Blowes, A. I. M. Ritchie (Eds.). Mineral Association of Canada, Short Course, vol. 31, 239 - 252.
- [11] JAMBOR, J. L., 1994: Mineralogy of sulfide - rich tailings and their oxidation products. *In The Environmental Geochemistry of Sulfide mine waters*. J. L. Jambor, D. W. Blowes (Eds.). Mineral Association of Canada, Short Course 22, 185 – 200.
- [12] TRTÍKOVÁ, S.: KUŠNIEROVÁ, M. CHOVAN, M.: Precipitation and chemical composition of iron ochres in the pyrite and stibnite deposits in The Malé Karpaty In: Mts. Slov. Geol. Magaz., 5, 3, 1999, p. 179 - 186.
- [13] ŠLESÁROVÁ, A.: Problematika kyslých banských vôd na území Slovenskej republiky. In: Zborník z konferencie Recyklace odpadů X, Ostrava: VŠB TU, 2006, s. 95 - 99. ISBN 80 – 248 – 1214 - 2.
- [14] KUŠNIEROVÁ, M., FEČKO, P.: Minerálne biotechnológie I. Ostrava: VŠB - TU, 2001, 143 s. ISBN 80 – 248 – 0023 - 3.
- [15] KUPKA, D.: Bakteriálna oxidácia a redukcia železa v procese tvorby a spracovania kyslých banských vôd. In: Acta Montanistica Slovaca, 9, 4, 2004, p. 467 - 472.
- [16] GRMELA, ARNOŠT. Problematika důlních vod a ochrana kvality povrchových vod při jejich vypouštění. In: *Sborník vědeckých prací VŠB – TU Ostrava*. Řada hornicko – geologická, 1999. Ostrava: ISSN 0474 – 8476 - Roč. 45, č. 3. s. 39 - 48: il.
- [17] GADD, G.M.: Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. In: *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 2000, p. 271 - 279.

- [18] WILDEMAN, T.: GUSEK, J., BRODIE, G.: Wetland design for mining operations. Draft handbook presented at the 1991 American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, Durango, CO, 1991.
- [19] TURNER, D., MCCOY, D.: Anoxic alkaline drain treatment system, a low cost acid mine drainage treatment alternative. In: Proceedings, National Symposium on Mining, Lexington KY: University of Kentucky, 1990.
- [20] KEPLER, D. A., McCLEARY, E. C.: Successive alkalinity – producing systems for the treatment of acidic mine drainage. In: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, Pittsburgh, PA: U.S. Bureau of Mines, 1994, p. 195 - 204.
- [21] FAULKNER, B. B., SKOUSEN, J. G.: Effects of land reclamation and passive treatment systems on improving water quality. In: Green Lands 25, 4, 1995, p. 34 - 40.
- [22] ZIEMKIEWICZ, P. F., J. G. SKOUSEN, LOVETT, R., Open limestone channels for treating acid mine drainage, a new look at an old idea. In: Green Lands, 24, 4, 1994, p. 36 - 41.
- [23] ARNOLD, D. E.: Diversion wells – A low – cost approach to treatment of acid mine drainage. In: Proceedings, Twelfth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown WV: West Virginia University, 1991.
- [24] ZIEMKIEWICZ, P. F., BRANT, D. L., The Casselman River Restoration Project. In: Proceedings, Eighteenth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown WV: West Virginia University, 1996.
- [25] ZURBUCH, P. E.: Early results from calcium carbonate neutralization of two West Virginia rivers acidified by mine drainage. In: Proceedings, Seventeenth West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown WV: West Virginia University, 1996.

- [26] ALEXANDER, M.: Biodegradation and bioremediation, San Diego, CA: Academic Press, 1993.
- [27] RONALD, M.: Principles of Microbiology. New York USA: Mosby, 1995, 628 p.
- [28] ROSE, A. W., STALKER, J., MICHAUD, L.: Remediation of acid mine drainage within strip mine spoil by sulfate reduction using waste organic matter. In: Proceedings, American Society for Surface Mining and Reclamation, Knoxville, TN: ASSMR, 1996, p. 321 - 335.
- [29] KAKSONEN, A.: The performance, kinetics and microbiology of silfidogenic fluidized – bed reactors treating acidic metal – and sulphate – containing wastewater: Thesis for the degree of Doctor of Technology. Tampere: University of Technology, 2004. ISBN 952 – 15 – 1404 - 3.
- [30] CAMBRIDGE, M.: Use of passive systems for the treatment and remediation of mine outflows and seepages. In: Mineral Industry International, 1995, p. 35 - 42.
- [31] ROBB, G. A., ROBINSON, J. D. F.: Acid drainage from mines. In: Geograph. J., 161, 1995, p. 47 - 54.
- [32] GAZE, B., ADAM, K., KONTOPOULOS, A.: A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. In: Miner. Eng., 9, 1996, p. 23 - 42.
- [33] SKOUSEN, J. et al.: A Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage. Morgantown West Virginia: National Mine Land Reclamation Center at West Virginia, 1998.
- [34] YOUNGER, P. L., BANWART, S. A., HEDIN, R. S.: Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation. In: Alloway, B. J., Trevors, J. T. (Eds.): Environmental Pollution, Vol. 5. Dordrecht: Kluwer academic Publishers, 2002.

- [35] JENKE, D. R., DIEBOLD, F. E.: Recovery of valuable metals from acid mine drainage by selective titration. In: *Waters Res.*, 17, 11, 1983, p. 1585 – 1590.
- [36] ACKMAN, T. E., KLEINMANN, R. L. P.: In – Line Aeration and Treatment of Acid Mine Drainage. In: *Proceedings Symposium on Surface Mining Hydrology, Sedimentology and Reclamation*, Lexington: University of Kentucky, 1984, p. 29 - 34.
- [37] BÁLINTOVÁ, M., KOMÁROVÁ, A.: Využitie aktívnych postupov pri zneškodňovaní kyslých banských vôd. In: 8. vedecká konferencia Stavebnej fakulty TU v Košiciach, SvF, 2007 b, s. 9 - 14. ISBN 978 – 80 – 8073 – 791 - 7.
- [38] KOMÁROVÁ, A.: Environmentálne riziká kyslých banských vôd v Smolníku. In: *Juniorstav 2007*, Brno: FAST VUT Brno, 2007, s. 224. ISBN 978 – 80 – 214 – 3337 - 3.
- [39] GAVASKAR, A. R.: Design and construction techniques for permeable reactive barriers. In: *J. Hazardous Materials*, 68, 1999, p. 41 - 71.
- [40] VASEASHTA, A., VACLAVIKOVA, M., VASEASHTA, S., GALLIOS, G. P., ROY, P., PUMMAKARNCHANA, O.: Nanostructures in Environmental Pollution Detection, Monitoring, And Remediation. In: *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 1 - 2, 2007, p. 47-59. ISSN: 1468 - 6996.
- [41] GALLIOS, GP., VÁCLAVÍKOVÁ, M.: Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. In: *Environmental Chemistry Letters*, 6, 4, 2008, p. 235 - 240. ISSN: 1610 - 3653.
- [42] VACLAVIKOVA, M., GALLIOS, G. P., HREDZAK, S., JAKABSKY, S.: Removal of arsenic from water streams: An overview of available techniques. In: *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10, 1, 2008, p. 89 - 95. ISSN 1618 - 954X.
- [43] BOROVEC, Z.: Mikrobiologická oxidace sulfidických rud. In: *Rudy*, 37, 1989, s. 266.

[44] KADUKOVÁ, J., VIRČÍKOVÁ, E.: Minerálne biotechnológie III – Biosorpcia kovov z roztokov. Ostrava: VŠB TU, 2003, 91 s.

[45] GABRIEL, J., BALDRIAN, P., HLADÍKOVÁ, K., HÁKOVÁ, M.: Copper sorption by native and modified pellets of wood – rotting basidiomycetes. In: Letters in Applied Microbiology, 32, 3, 2001, p. 194 – 198.

[46] ŠIMONOVICHOVÁ, A.: Use of mitosporic fungi for heavy metal removal from experimental water solutions. In: Czasopismo techniczne, Chemia, z. 2 – Ch, zeszyt 16 (105), 2008 a, p. 207 – 212. ISSN 0011 – 4561.

[47] ŽEMBERYOVÁ, M., SHEARMAN, A., ŠIMONOVICHOVÁ, A., HAGAROVÁ, I.: Bio – accumulation of As (III) and As (V) species from water samples by two strains of *Aspergillus niger* using hydride generation atomic absorption spectrometry. In: Intern. J. Environ. Anal. Chem., 89, 2009, p. 569 - 581.

[48] Fotografie, Hnědouhelné a lignitové ložiska na území ČR [online]. Dostupné z WWW:

<https://www.google.cz/search?q=mapa+lo%C5%BEisek+hn%C4%9Bd%C3%A9ho+uhl%C3%AD+v+%C4%8Desk%C3%A9+republice&hl=cs&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=M1ZcUcWfLsfHswbUjoGIBA&ved=0CAcQ_AUoAQ&biw=670&bih=640#imgsrc=pLKMrXvxcoogZM%3A%3BJv6qTMuPMxB1LM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.tranformacni-technologie.cz%252Fobrazky%252F37.gif%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.transformacni-technologie.cz%252Ffossilni-paliva-jejich-vyuziti-v-energetice-a-ekologicke-dopady.html%3B780%3B448>

[49] Hnědouhelné ložiska ČR [online]. c1998. Dostupné na WWW: <<http://actamont.tuke.sk/pdf/1998/n3/7valasek.pdf>>

[50] PITTER, PAVEL. Hydrochemie. 4. vydání. Praha VŠCHT, 2009. ISBN 978 – 80 – 7080 – 701 – 9.

[51] PITTER, PAVEL. *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6 : Vydavatelství VŠCHT, 2009. 568 s. ISBN 978 – 80 – 7080 – 701 - 9.

[52] CZECHCOAL [online]. c2013. Dostupné na WWW: [<http://www.czechcoal.cz/cs/profil/vu/>](http://www.czechcoal.cz/cs/profil/vu/)

[53] Fotografie, Situační mapa ložiska Vršany [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.czechcoal.cz/cs/>](http://www.czechcoal.cz/cs/)

[54] Fotografie, Řez lomem Vršany [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.czechcoal.cz/cs/>](http://www.czechcoal.cz/cs/)

[55] Prezentace Ing.Silvie Heviánkové, Ph.D. [cit. 2013-02-12].

[56] Fotografie, Zásobníky vápna [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.cz.all.biz/valcove-zasobniky-g51766#!prettyPhoto/0/>](http://www.cz.all.biz/valcove-zasobniky-g51766#!prettyPhoto/0/)

[57] Fotografie, Dávkovací stanice [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.rox.cz/vyroby0151-davkovaci_stanice-sypke_hmoty.php>](http://www.rox.cz/vyroby0151-davkovaci_stanice-sypke_hmoty.php)

[58] Fotografie, Aerační nádrž [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.bvsaqua.cz/?i=254/aeracni-systemy>](http://www.bvsaqua.cz/?i=254/aeracni-systemy)

[59] Fotografie, Sedimentační nádrž [online]. Dostupné z WWW: [<http://www.google.cz/search?q=v%C3%BDustn%C3%AD+objekt&hl=cs&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=cus1UeHQIJKN4gTRx4CoAQ&ved=0CAcQ_AUoAQ&biw=1241&bih=606#hl=cs&tbm=isch&sa=1&q=sedimenta%C4%8Dn%C3%AD+n%C3%A1dr%C5%BE&oq=sedimenta%C4%8Dn%C3%AD+n%C3%A1dr&gs_l=img.3.0.0i24i2.47390.50989.2.51977.17.11.0.6.6.0.147.1173.5j6.11.0...0.0...1c.1.5.img.Nb8YrPCYZZU&bav=on.2.or.r_gc.r_pw.r_qf.&fp=18ec978071461d53&biw=1241&bih=606&imgsrc=SbRtph9DAzU5ZM%3A%3BOIcVhaJYhz4JZM%3Bhttp%253A%252F%](http://www.google.cz/search?q=v%C3%BDustn%C3%AD+objekt&hl=cs&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=cus1UeHQIJKN4gTRx4CoAQ&ved=0CAcQ_AUoAQ&biw=1241&bih=606#hl=cs&tbm=isch&sa=1&q=sedimenta%C4%8Dn%C3%AD+n%C3%A1dr%C5%BE&oq=sedimenta%C4%8Dn%C3%AD+n%C3%A1dr&gs_l=img.3.0.0i24i2.47390.50989.2.51977.17.11.0.6.6.0.147.1173.5j6.11.0...0.0...1c.1.5.img.Nb8YrPCYZZU&bav=on.2.or.r_gc.r_pw.r_qf.&fp=18ec978071461d53&biw=1241&bih=606&imgsrc=SbRtph9DAzU5ZM%3A%3BOIcVhaJYhz4JZM%3Bhttp%253A%252F%)

252Fwww.humusoft.cz%252Farchiv%252Fclanky%252Fcomsol%252F2011-
chemagazin-
3%252Fobr1.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.humusoft.cz%252Farchiv%252F
clanky%252Fcomsol%252F2011-chemagazin-3%252F%3B435%3B326>

[60] Fotografie, Kalové laguny [online]. Dostupné z WWW:
<[\[61\] Fotografie, Vyústní objekt spodních výpustí \[online\]. Dostupné z WWW:
<\[http://picasaweb.google.com/lh/photo/UZLkbMUV3I13QmrnQsP6cJ7z_cwotANRJE-nVi47wU\]\(http://picasaweb.google.com/lh/photo/UZLkbMUV3I13QmrnQsP6cJ7z_cwotANRJE-nVi47wU\)>](http://www.google.cz/search?q=v%C3%BDustn%C3%AD+objekt&hl=cs&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=cus1UeHQIJKN4gTRx4CoAQ&ved=0CAcQ_AUoAQ&biw=1241&bih=606#hl=cs&tbm=isch&sa=1&q=kalov%C3%A9+laguny&oq=kalov%C3%A9+laguny&gs_l=img.3...2289.4869.5.5025.14.14.0.0.0.144.1226.6j8.14.0...0.0...1c.1.5.img._QX5FZr1QA&bav=on.2.or.r_gc.r_pw.r_qf.&bvm=bv.43148975,d.bGE&fp=18ec978071461d53&biw=1241&bih=606&imgref=Iv_w8D3nO3jVkM%3A%3BBTLW8NwdSAJG3M%3Bhttp%253A%252F%252Fhomen.vsb.cz%252Fhgf%252F546%252FMaterialy%252FBara%252Fpostupy_soubory%252Fkalpole_aerace.jpg%3Bhttp%253A%252F%252Fhomen.vsb.cz%252Fhgf%252F546%252FMaterialy%252FBara%252Fpostupy.html%3B600%3B370>></p></div><div data-bbox=)